

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-231120

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/07

(21)Application number : 10-033210

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1998

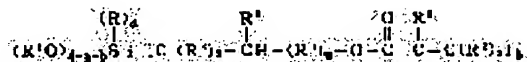
(72)Inventor : YAMADA MASATO

(54) COLOR FILTER AND ITS FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce color filters having protective films which are excellent in water resistance and chemical resistance and have a less tendency to flawing in spite of contact with water or hot water for a long time with good mass productivity without requiring an intricate process.

SOLUTION: The color filters are formed by applying a compsn. contg. colloidal silica, the hydrolyzate of the cyanoacrylate of formula, a polyfunctional acrylate monomer and a photopolymn. initiator onto the color filters having pixels of RGB or pixels of YMC in a hydrophilic binder and applying light energy thereto to polymerize the compsn., thereby providing the color filters with the protective films [in the formula, R denotes 1-13C univalent org. group; R1 denotes 1 to 8C alkyl group; R2 denotes a hydrogen atom or R (a plurality of R2 may be different); R3 denotes 1-8C alkylene group; a=0, 1 or 2, b=1, 2 or 3. Provided that a+b=1, 2 or 3, n=0 or 1).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3818772

[Date of registration] 23.06.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-231120

(43)公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/004

7/07

識別記号

1 0 1

5 0 5

F I

G 0 2 B 5/20

G 0 3 F 7/004

7/07

1 0 1

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平10-33210

(22)出願日

平成10年(1998) 2月16日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

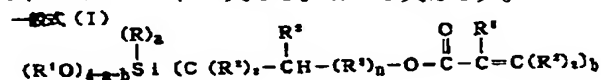
(54)【発明の名称】 カラーフィルター及びその作成方法

(57)【要約】

(修正有)

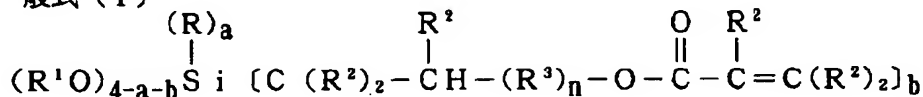
【課題】 耐水性・耐薬品性に優れ、長時間水や温水に接触した場合でも傷がつきにくい保護膜を有するカラーフィルターを複雑な工程を必要とせず、量産適性良く製造する。

【解決手段】 親水性バインダー中に、RGBの画素又はYMCの画素を有するカラーフィルター上に、コロイダルシリカ、式(I)のシリルアクリレートの加水分解物、多官能アクリレートモノマー及び光重合開始剤を含有する組成物を塗布し、光エネルギーを与えて重合させることにより保護膜を設けてカラーフィルターを作成する〔式(I)中、Rは炭素数1～13の1価の有機基、R¹は炭素数1～8のアルキル基、R²は水素原子又はR(複数のR²は異なっていてよい)、R³は炭素数1～8のアルキレン基を示す。a=0、1又は2、b=1、2又は3。但し、a+b=1、2又は3。n=0又は1〕。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアンの画素を有するカラーフィルター上に、コロイダルシリカを含む下記一般式 (I)

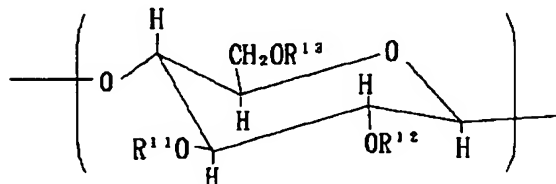


式 (I) 中、R は炭素数 1～13 の 1 価の有機基を示し、R¹ は炭素数 1～8 のアルキル基を示し、R² は水素原子または炭素数 1～13 の 1 価の有機基を表し (複数の R² は互いに同じでも異なってもよい)、R³ は炭素数 1～8 のアルキレン基を示す。a は 0、1 又は 2 を表し、b は 1、2 又は 3 を表す。但し、a + b は 1、2 又は 3 である。n は 0 又は 1 を表す。

【請求項 2】 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアン画素を有するカラーフィルターと、前記保護膜との間に、下記一般式 (II) で表される化合物を含有するエチレン性不飽和基を有する重合性化合物の重合体を含有する層を有することを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルター。

【化 2】

一般式 (II)



式 (II) 中、R¹¹～R¹³ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、-COR¹⁴ (R¹⁴ は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、アミノ基又はアルコキシ基を表す)、ニトロ基、スルホン基、シアノ基又はアミジノ基を表す。

【請求項 3】 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアン画素を形成したカラーフィルターの上に、少なくとも下記 (a 1)～(d 1) を含有する組成物を塗布し、光エネルギーを与えることにより重合させた保護膜を設けることを特徴とするカラーフィルターの作成方法。

(a 1) コロイダルシリカ

(b 1) 請求項 1 記載の一般式 (I) で表されるシリルアクリレート加水分解によって生成された物質。

(c 1) 多官能アクリレートモノマー

(d 1) 光重合開始剤

【請求項 4】 該カラーフィルター上に前記 (a 1)～(d 1) を含有する組成物を塗布する前に少なくとも下記 (a 2)～(c 2) を含有する重合性組成物を塗布し、必要により光および/または熱エネルギーを与え第

* 一般式 (I) で表されるシリルアクリレートの加水分解物及び多官能アクリレートモノマーとの重合体を含有する保護膜を有することを特徴とするカラーフィルター。

【化 1】

一の保護膜を形成することを特徴とする請求項 3 記載のカラーフィルターの作成方法。

(a 2) エチレン性不飽和基を有する重合性化合物

(b 2) 光または熱重合開始剤

(c 2) 請求項 2 記載の一般式 (II) で表される化合物

【請求項 5】 該カラーフィルターが、透明基板上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、カプラーおよび親水性バインダーを有するハロゲン化銀感光材料を、パターン露光し、発色現象および脱銀処理することにより、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアン画素、並びにブラックマトリクス部を形成したものであることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のカラーフィルターの作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラーフィルター及びその作成方法に関し、特に親水性バインダー中に画素を形成したカラーフィルターの耐水性・耐薬品性を改良したカラーフィルター及びその作成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カラーフィルターは、ブラウン管表示用カラーフェイスプレート、複写用光電変換素子プレート、単管式カラーテレビカメラ用フィルター、液晶やエレクトロルミネッセンス (EL) 等を用いたフラットパネルディスプレイ、カラー固体撮像素子等に用いられている。

【0003】 通常用いられるカラーフィルターは、赤色 (R)、緑色 (G) および青色 (B) の三原色が規則的に配列して構成されるが、必要に応じて四色あるいはそれ以外の色相からなるものもある。例えば、撮像管用カラーフィルターや液晶表示装置 (LCD) 用カラーフィルターでは、種々の目的で黒色のパターン (ブラックマトリクス) が必要とされる。また、反射型 LCD 用カラーフィルターでは、シアン (C)、マゼンタ (M) およびイエロー (Y) の三原色が使用される場合がある。三原色の具体的な配列法には、モザイク、ストライプ、デルタ等があり、必要に応じて選択できる。

【0004】 従来から知られているカラーフィルターの製造方法としては、顔料分散法、印刷法、染色法、電着法、転写法、インクジェット法等がある。しかしながら、これらの方法で得られたカラーフィルターは、複雑

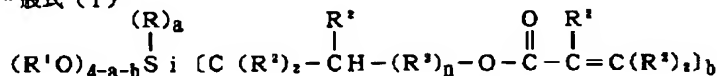
な製造工程を必要としたり、ピンホールや傷が生じやすい、歩留まりが悪い、精度が出ない等の欠点を持っている。

【0005】これらの欠点を解消するため、ハロゲン化銀感光材料を用いた外型現像法（例えば、特開昭55-6342号）および内型現像法（例えば、特開昭62-148952号、同62-71950号）によるカラーフィルターの製造方法が検討された。特に後者の方法は、ワンショット露光・1回の現像処理でカラーフィルターが作成できるため極めて簡易である。

【0006】しかしながら、ハロゲン化銀感光材料を用いて形成したカラーフィルターや染色法、または水溶性染料を用いるインクジェット法で作成したカラーフィルターは、ゼラチン、ポリビニルアルコールなどの水溶性バインダーを有しており、通常はこの上に耐水性・耐薬品性・耐傷性等を付与するために保護膜を形成している。かかる特性を有する保護膜としては、アクリル系樹脂（例えば、特開昭58-196506号、同62-119501号等）、ポリグリシジルメタクリレート系樹脂（例えば、特開昭60-216307号等）、ウレタン系樹脂（例えば、特開昭62-109001号等）、エポキシ系樹脂（例えば、特開昭63-131103号等）等、あるいはこれらの混合樹脂が提案されている。

【0007】これらの保護膜で被覆したカラーフィルターの耐水性・耐薬品性は大幅に改善されたが、水や温水に長時間接触した場合の耐水性や透湿性の防止の点で不

一般式 (I)



【0011】式 (I) 中、Rは炭素数1～13の1価の有機基を示し、R¹は炭素数1～8のアルキル基を示し、R²は水素原子または炭素数1～13の1価の有機基を表し（複数のR²は互いに同じでも異なってもよい）、R³は炭素数1～8のアルキレン基を示す。aは0、1又は2を表し、bは1、2又は3を表す。但し、a+bは1、2又は3である。nは0又は1を表す。

【0012】(2) 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアン画素を有するカラーフィルターと、前記保護膜との間に、下記一般式 (II) で表される化合物を含有するエチレン性不飽和基を有する重合性化合物の重合体を含有する層を有することを特徴とする上記 (1) 記載のカラーフィルター。

【0013】

【化4】

* 十分であった。このような場合、親水性バインダーが膨潤することにより、表面にわずかな物理的接触による傷が発生する。カラーフィルターの作成は様々な工程よりなり、カラーフィルター面が異物と接触する可能性も少なからず有るが、上記の傷の発生は著しく歩留りを落とすため改良することが望まれていた。また、上記の親水性バインダーの膨潤は、後工程で透明電極を設置しパターンニング等を行う際に、電極に亀裂が生じるなどの問題を発生させるため改良が望まれていた。

10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、耐水性・耐薬品性や長時間水や温水に接触した場合でも傷がつきにくい保護膜を有するカラーフィルターを提供することにある。本発明の第二の目的は、複雑な工程を必要とせず、量産適性のあるカラーフィルターを提供することにある。

【0009】本発明の課題は、下記の (1)～(5) の構成によって達成された。

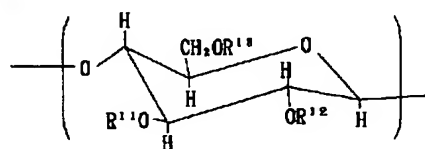
(1) 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアンの画素を有するカラーフィルター上に、コロイダルシリカを含む下記一般式

(I) で表されるシリルアクリレートの加水分解物及び多官能アクリレートモノマーとの重合体を含有する保護膜を有することを特徴とするカラーフィルター。

【0010】

【化3】

一般式 (II)



【0014】式 (II) 中、R¹¹～R¹³はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、-COR¹⁴（R¹⁴は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基又はアルコキシ基を表す）、ニトロ基、スルホン基、シアノ基又はアミノ基を表す。

【0015】(3) 親水性バインダー中に、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアンの画素を形成したカラーフィルターの上に、少なくとも下記 (a1)～(d1) を含有する組成物を塗布し、光エネルギーを与えることにより重合させた保護膜を設けることを特徴とするカラーフィルターの作成方法。

(a1) コロイダルシリカ

(b1) 前記一般式 (I) で表されるシリルアクリレート

50

トの加水分解によって生成された物質。

(c 1) 多官能アクリレートモノマー

(d 1) 光重合開始剤

【0016】(4) 該カラーフィルター上に前記(a 1)～(d 1)を含有する組成物を塗布する前に少なくとも下記(a 2)～(c 2)を含有する重合性組成物を塗布し、必要により光および／または熱エネルギーを与え第一の保護膜を形成することを特徴とする上記(3)記載のカラーフィルターの作成方法。

(a 2) エチレン性不飽和基を有する重合性化合物

(b 2) 光または熱重合開始剤

(c 2) 前記一般式(II)で表される化合物

【0017】(5) 該カラーフィルターが、透明基板上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、カプラーおよび親水性バインダーを有するハロゲン化銀感光材料を、パターン露光し、発色現像および脱銀処理することにより、赤、緑及び青の画素又はイエロー、マゼンタ及びシアン画素、並びにブラックマトリックス部を形成したものであることを特徴とする上記(3)又は(4)記載のカラーフィルターの作成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明の詳細について述べる。本発明におけるコロイダルシリカ(a 1)は、1ミ

クロン以下の寸法のシリカ粒子を水又は他の溶剤に分散した分散液である。コロイダルシリカは酸性又は塩基性のいずれの形態でも入手でき、使用することができるが、本発明において酸性形態を用いることが好ましい。

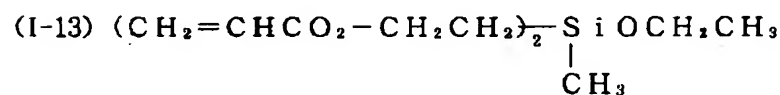
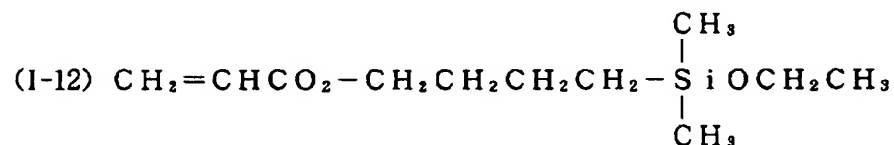
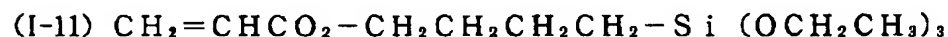
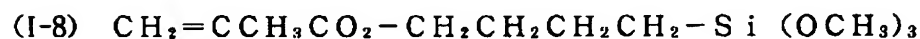
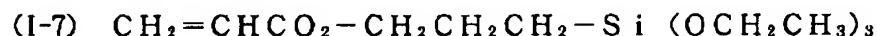
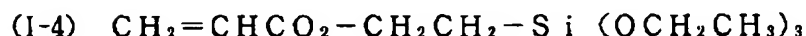
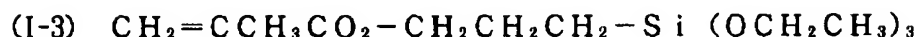
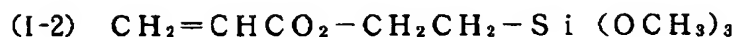
【0019】本発明の一般式(I)で表されるシリルアクリレートの加水分解によって生成された物質(b 1)において、一般式(I)中のRは、更に具体的には炭素数1～8のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等)、アリール基及びハロゲン化アリール基(フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、クロロフェニルなど)を挙げることができる。R¹は炭素数1～8のアルキル基を表し、その具体例としては、上記Rの説明に記したものと同様の基が挙げられる。

【0020】R²に含まれる基は水素原子及びRに含まれる基と同様の基である。R³に含まれる炭素数1～8の2価アルキレン基は、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレンなどである。

【0021】一般式(I)で表されるシリルアクリレートの具体的として、以下のものを挙げることができる。

【0022】

【化5】

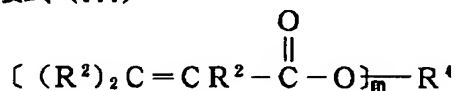


【0023】本発明において、多官能アクリレートモノマー(c1)としては、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。

【0024】

【化6】

一般式(III)



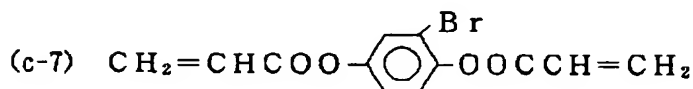
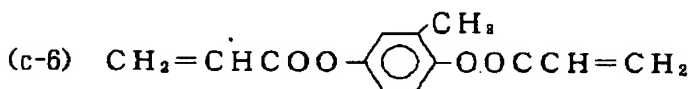
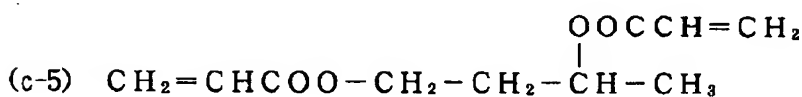
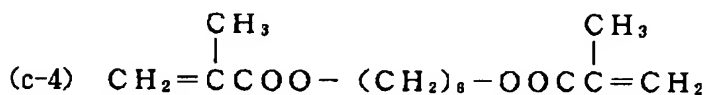
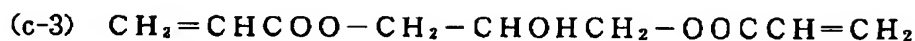
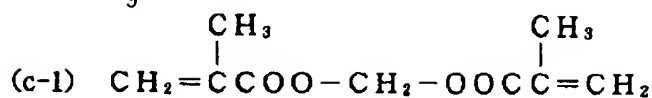
【0025】式(III)中、 R^4 は多価有機基を表し、 m は2、3又は4を表す。 R^2 は一般式(I)の R^2 と同一定義である。

【0026】 R^4 含まれる2価の有機基は R^3 と同様の基、炭素数2～8の分岐アルキレン基、炭素数2～8の分岐ハロゲン化アルキレン基、炭素数2～8の分岐ヒドロキシ化アルキレン基、分岐アクリレート基、フェニレン、トリレン、ナフチレン等の炭素数6～12のアリーレン基及び炭素数6～12のハロゲン化アリーレン基等を挙げることができる。

【0027】本発明の多官能価アクリレートモノマー(c1)としては、例えば、

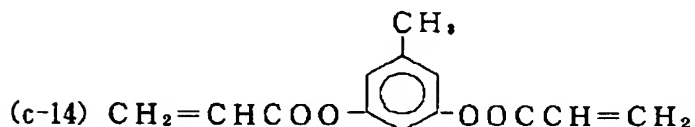
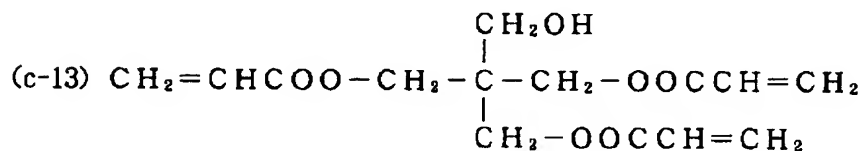
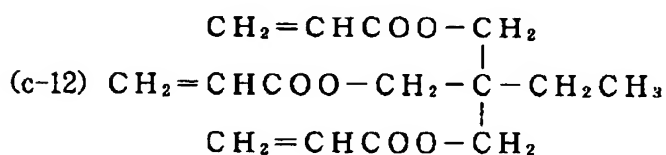
【0028】

【化7】



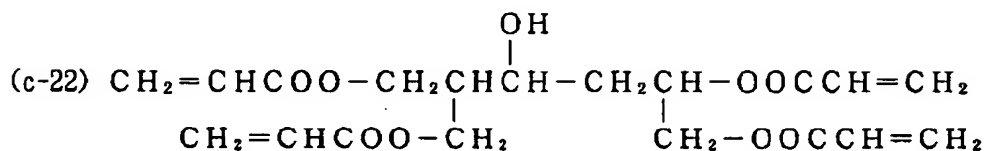
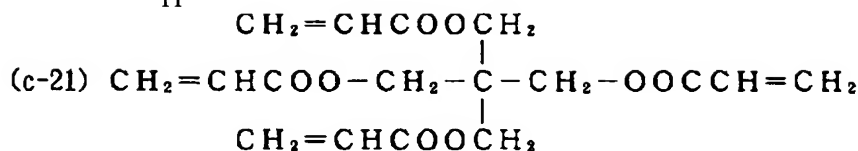
【0029】 などのジアクリレートや
【0030】

* 【化8】



【0031】 などのトリアクリレート及び
【0032】

【化9】



【0033】などのテトラアクリレートを挙げることができる。

【0034】本発明の光重合開始剤(d1)としては、公知の化合物を用いることができる。下記のケトン型光重合開始剤がより好ましい。ベンゾフェノン及び他のアセトフェノン類、ベンジル、ベンズアルデヒド及びo-クロロベンズアルデヒド、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、9,10-フェナンスレンキノン、9,10-アントラキノン、メチルベンゾインエーテル、イソプロベンゾインエーテル、α, α-ジエトキシアセトフェノン、α, α-ジメトキシアセトフェノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-o-ベンゾイルオキシム、α, α-ジメトキシ-α-フェニルアセトフェノン等。

【0035】本発明において、(a1)～(d1)の組成は、(a1)1～60重量%、(b1)1～50重量%、(c1)25～90重量%及び(d1)0.1～5重量%の範囲で用いられることが好ましい。また、(a1)、(b1)、(c1)及び(d1)を含有する組成物は実質的に溶剤を含有しない組成物であることが好ましい。

【0036】本発明において、(a1)～(d1)を含有する組成物をカラーフィルター上に塗布するのに際し、膜厚は0.1～10μmが好ましく、0.5～5μmであることがより好ましい。

【0037】(a1)～(d1)を含有する組成物はすでに公知であり、特公平1-55307号、同6-99577号、特開平6-25363号の各公報に樹脂上フィルムやシート材料の保護用組成物として、耐摩耗性が優れていることが記載されている。しかし、本発明のようにカラーフィルター上に(a1)～(d1)を含有する組成物を塗布したのち重合させた保護膜の態様において、長時間の水や温水への接触に対し耐水性や透湿性防止に顕著な効果が見られ、傷の発生等を防止できることは予想外の知見である。

【0038】本発明において、(a1)～(d1)を含有する組成物を塗布し、重合させることにより得られる保護膜は単独で用いることもできるが、親水性バインダー中に画素を形成したカラーフィルターとの密着をより強めるために、上記の(a2)～(c2)を含有する重

合性組成物を塗布し、必要により光及び/又は熱エネルギーを与えた第一の保護膜を形成した後に、(a1)～(d1)を含有する組成物を塗布し、重合させることにより保護膜を形成することがより好ましい。

【0039】本発明において、(a2)～(c2)を含有する重合性組成物を用いた第一の保護膜は、0.1～10μmの膜厚であることが好ましく、0.5～5μmであることがより好ましい。(a2)～(c2)を含有する重合性組成物の詳細については、特願平9-294599号等に記載されている。

【0040】本発明に使用することができるエチレン性不飽和基を有する重合性化合物(a2)は特に制限はなく公知の重合性化合物を使用することができる。また本発明において耐薬品性を高めるために分子中に複数の重合性官能基を有する架橋性化合物であることが好ましい。エチレン性不飽和基を有する化合物には、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸類、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類及びそれらの誘導体等がある。

【0041】エチレン性不飽和基を分子中に1個有する化合物としては、アクリル酸、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ジシクロヘキシルオキシエチルアクリレート、ポリエチレンオキサイドモノアクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノアクリレート、フェノキシポリエチレンオキサイドモノアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキサイドモノアクリレート、ジノニルフェノキシポリエチレンオキサイドモノアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキサイドモノアクリレート、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-アクロイルモルホリン、メタクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メタクリルアミド、無水マレイン酸、ブチルモノマレエート、ジブチルマレエート、エチルイタコネート、ジ-2-エ

チルヘキシリイタコネート、スチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ブチルアリルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルピロリドン、N-スクシンイミド、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等をあげることができる。

【0042】エチレン性不飽和基を分子中に2個有する化合物の例は、アクリル酸カルシウム、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 3-ジオキソランジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、ポリエチレンオキサリドジアクリレート、ポリプロピレンオキサリドジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールFジアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールSジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N, N'-アクリロイルエチレンジアミン、N, N'-アクリロイルプロピレンジアミン、メタクリル酸マグネシウム、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールメタクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサジメタクリレート、メチレンビスメタクリルアミド、N, N'-メタクリロイルエチレンジアミン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、等を挙げることができる。

【0043】エチレン性不飽和基を分子中に3個有する化合物の例としては、アクリル酸アルミニウム、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチレン化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシプロピレン化トリメチロールプロパントリアクリレート、N, N', N''-トリヒドロキシエチル-1, 3, 5, トリアジン-2, 4, 6, トリオントリアクリレート、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、等を挙げることができる。

【0044】エチレン性不飽和基を分子中に4個以上有する化合物の例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリ

レート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリヒドロキシオリゴエステルポリアクリレート、ポリヒドロキシオリゴウレタンポリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ポリヒドロキシオリゴエステルポリメタクリレート、等を挙げることができる。また特願昭63-167179号に記載されている重合性化合物も本発明のカラーフィルターに使用することができる。

【0045】以上の重合性化合物のほとんどは公知であり、文献等を参考に容易に合成する事ができる。上記重合性化合物は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。また、第1の重合性組成物と第2の重合性組成物で使用する重合性化合物は同じでも異なってもよい。本発明において重合性化合物は0.001~100g/m²の範囲で使用されることが好ましく、0.01~10g/m²の範囲で使用することがより好ましい。

【0046】本発明で用いることができる光重合開始剤(b2)としては、カルボニル化合物(例えば α -アルコキシフェニルケトン類、多環式キノン類、ベンゾフェノン類及び置換ベンゾフェノン類、キサントン類、チオキサントン類、ベンゾイン類、含ハロゲン化合物(例えばクロロスルホニル及びクロロメチル多核芳香族化合物類、クロロスルホニル及びクロロメチル複素環式化合物類、クロロスルホニル及びクロロメチルベンゾフェノン類、フルオレノン類)、ハロアルカン類、 α -ハロ- α -フェニルアセトフェノン類、光還元性染料-還元剤のレドックスカップル類、有機イオウ化合物、過酸化物、光半導体(例えば二酸化チタン、酸化亜鉛等)、金属イオン(例えば鉄(I)イオン、金属カルボニル、金属錯体、ウラニル塩等)、ハロゲン化銀、アゾ及びジアゾ化合物、光還元性色素を挙げることができる。また、T. Oster他著「Chemical Review」第68巻(1968年)125~151頁、Kosar 著「Light-Sensitive-Systems」(Jhon Wiley & Sons. 1963年)158~192頁及びファインケミカル Vol 16, No. 9(1987年)5から19頁、紫外線硬化システム(1989年、総合技術センター)63~147頁、フォトポリマー・テクノロジー(1988年、日刊工業新聞社)85~94頁に記載されている化合物を使用することができる。さらに米国特許4, 772, 530号記載のシアニン色素とボレートイオンよりなる光重合開始剤を使用する事もできる。

【0047】以下に光重合開始剤の具体例を示す。2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、9, 10-アントラキノン、ベンゾフェノン、フェナンスレンキノン、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、キサント

ン、クロロキサントン、チオキサントン、クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、クロロスルホニルチオキサントン、クロロスルホニルアントラキノン、クロロメチルアントラセン、クロロメチルベンゾチアゾール、クロロスルホニルベンゾオキサゾール、2, 4, 6-トリクロロメチル-1, 3, 5-S-トリアジン、クロロメチルキノリン、クロロメチルベンゾフェノン、クロロスルホニルベンゾフェノン、フルオレノン、四臭化炭素、ベンゾイソブチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテル、2, 2'-ビス(クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾールと2-メルカプト-5-メチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾールの組み合わせ等。

【0048】さらに光還元性色素を用いる光重合開始剤は、一般に光還元性色素と水素供与性化合物とからなり、光励起された色素と水素供与性化合物との反応により重合可能なラジカルが発生すると考えられているが、光還元性色素としては、メチレンブルー、チオニン、ローズベンガル、エリスロシン-B、エオシン、ローダミン、フロキシシン-B、サフラニン、アクリフラビン、リボフラビン、フルオレッセイン、ウラニン、ベンゾフラビン、N, N, N', N'-テトラ-n-ブチルチオニン、N, N, N', N'-テトラメチル-4-ドデシルサフラニン、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロー、9, 10-フェナンスレンキノン、ベンザンスロン等のカルボニル化合物などが挙げられる。また水素供与性化合物としては、ジメドン、アセチルアセトン等のβ-ジケトン類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、フェニルヒドラジン等のアミン類、P-トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、p-(N-アセチルアミノ)ベンゼンスルフィン酸等のスルフィン酸類及びそれらの塩、N-フェニルグリシン、L-アスコルビン酸、チオ尿素、アリルチオ尿素、などが挙げられる。光還元性色素と水素供与性化合物のモル比は水素供与性化合物1モルに対して光還元性色素は0.005~3モル、より好ましくは0.05~1モルの範囲である。本発明において光重合開始剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。本発明において光重合開始剤の含有量は重合性化合物の0.01~30重量%、より好ましくは、0.1~10重量%の範囲である。

【0049】本発明に用いることができる熱重合開始剤(b2)は、一般に加熱下で熱分解して重合開始種を生じる化合物であり、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。その例としては、アルキル過酸化物、アシル過酸化物、ケトン過酸化物、アルキルヒドロ過酸化物、ペルオキシ2炭酸塩、スルホニル過酸化物等の有機過酸化物類、無機過酸化物類、アゾニトリル等のアゾ化合物類、スルフィン酸類、ビスアジド類、ジアゾ化合物

等が挙げられる。

【0050】具体例としては、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ペルオキシ2硫酸塩、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2炭酸塩、アゾビスシアノ吉草酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-シアノプロパンノール)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。さらに「高分子実験学4「付加重合・開環重合」」(1983年、共立出版)の6~18頁に記載されている化合物、及び「Polymer Handbook, 2nd Ed.」(1975年、Wiley Interscience)のII-3頁~II-40頁に記載されている化合物も使用することができる。本発明において熱重合開始剤は単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。熱重合開始剤は、重合性化合物に対して0.1~120重量%の範囲で使用することが好ましく、1~10重量%の範囲で使用することがより好ましい。

【0051】本発明において熱重合開始剤と光重合開始剤のうち、光重合開始剤を使用することがより好ましいが、熱重合開始剤を光重合開始剤を併用することもできる。

【0052】次に、本発明の一般式(II)で表される化合物(c2)について説明する。式(II)中、R¹¹~R¹³は水素原子以外にアルキル基、アラルキル基(置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基。例えばメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、クロロメチル基、ジメチルアミノメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アミノメチル基、アセチルアミノメチル基、エチル基、2-(4-ドデカノイルアミノフェニル)エチル基、カルボキシエチル基、アリル基、3, 3, 3-トリクロロプロピル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基など)、アルケニル基(置換されていてもよいアルケニル基。例えば、ビニル基、2-クロロビニル基、1

ーメチルビニル基、2-シアノビニル基、シクロヘキセン-1-イル基など)、アルキニル基(置換されていてもよいアルキニル基。例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-エトキシカルボニルエチニル基など)、 $-C(OR)^R$ [R^H は水素原子、アルキル基、アラルキル(置換されてもよいアルキル基、アラルキル。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、t-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、t-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、sec-オクチル基、t-オクチル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、sec-ヘキサデシル基、t-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、t-オクタデシル基など)、アルケニル基(置換されていてもよいアルケニル基。例えば、ビニル基、2-クロロビニル基、1-メチルビニル基、2-シアノビニル基、シクロヘキセン-1-イル基など)、アルキニル基(置換されていてもよいアルキニル基。例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-エトキシカルボニルエチニル基など)、アリール基(置換されてもよいアリール基。例えばフェニル基など)、アミノ基(置換されてもよいアミノ基。例えば $-NH_2$ 、ジメチルアミノ基など)又はアルコキシ基(置換されてもよいアルコキシ基。例えばメトキシ基、エトキシ基など)を表す]、ニトロ基、スルホン酸基、シアノ基又はアミジノ基を示す。

【0053】これらの化合物はセルロース誘導体として公知であり、「機能性セルロースの開発」(1985年、シーエムシー)、「CELLULOSE Structural and Functional Aspects」(1989年、ELLIS HORWOOD LIMITED)、「多糖類化学」(1955年、共立出版)等に記載されている。

【0054】本発明において、一般式(II)で表される化合物は保護層とカラーフィルター層の密着を改良するために有効である。

【0055】一般式(II)で表される化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。本発明において一般式(II)で表される化合物は重合性化合物に対して0.001~100重量部の範囲で使用されることが好ましく、より好ましくは、0.01~20重量部の範囲で使用されることが好ましい。

【0056】本発明の第1および第2の重合性組成物には、必要に応じて、他の成分、例えば前述のウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、およびこれらのプレポリマー、シランカップリング剤、重合促進剤、可塑剤、希釈溶媒等を含有することができる。本発明の重合性組成物は、目的に合せて種々の方法で塗布することができる。例えば、スプレー法、スピンコート、バーコート、グラビアコート、ディップコート等を使用することができる。

【0057】本発明において保護膜とカラーフィルター(ゼラチン)層との密着をさらに強固にするために、カラーフィルターの最上層中にコロイダルシリカを含有したり、保護膜の塗布組成物中にシランカップリング剤を含有するのが好ましい。

【0058】好ましいコロイダルシリカは平均粒径が0.1~500nmで、特に好ましくは1~50nmである。かかるコロイダルシリカはスノーテックス(日産化学工業(株)製)、Ludox(米国デュポン社製)、Synton(米国モンサント社製)、Nalcoag(米国ナルコケミカル社製)等の商品名で市販されている。コロイダルシリカの使用量はバインダー量に対し10~50重量%が好ましい。コロイダルシリカは膜質改良等の目的で他の層に添加することもできる。また、前述の加水分解可能な有機シラン化合物をコロイダルシリカの代わりに添加することも可能である。

【0059】また、好ましいシランカップリング剤は分子中にビニル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有する化合物である。例えば、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種類のみ用いても、2種類以上組み合わせて用いてもよい。シランカップリング剤の使用量は、保護膜の塗布組成物に対し、0.1~50重量%が好ましい。

【0060】本発明に用いる透明基板としては厚み0.3~3mm位のソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英等の剛直な材料の他に各種のプラスチックフィルムが挙げられる。STN、ECB、IPS、FLCのような光の旋光や複屈折を利用するLCDにおいては、透明基板は光学的に等方性である必要がある。

【0061】本発明に使用するプラスチック・フィルム基板としては、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性、低吸湿性に優れていることが必要である。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート等が挙げられる。

【0062】これらの素材で構成される基板の表面は、必要に応じてガス・バリヤ層やハード・コート層を塗設してもよい。また、上記素材の表面あるいはガス・バリヤ層やハード・コート層の上に、グロー放電、コロナ放電、紫外線(UV)照射等の処理を施してもよい。さら

に、親水性を付与するために下塗り処理されてもよい。

【0063】プラスチック・フィルム基板は、シート状あるいはロール状の形態で使うことができる。フィルム基板の厚みは、用途および材質にあわせて適当に設定できるが、一般的には0.05～0.3mmである。

【0064】本発明に用いるハロゲン化銀感光材料および処理方法について述べる。本発明に用いることのできる感光材料は、以下のものが好ましい。カラー反転処理によりポジ像を得ることのできる外型カラーリバーサルフィルム、内型カラーリバーサルフィルム、カラーネガ処理によるカラーネガフィルム、ディスプレイ用カラーフィルム、オートポジカラーフィルム等である。これらについては、科学写真便覧(上)(丸善)559頁～564頁、569頁、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)第4版、T.H. James 編などに記載されている。その他、特開昭63-261361号記載のように同一の感光性ハロゲン化銀乳剤層中に発色現象によって得られる色相が異なる二種類以上のカプラーを含有する内型カラー感光材料や、同64-79701号記載のように同一の感光性ハロゲン化銀に対し異なる発色を示す二種類以上のカプラーおよび一種の現像主薬を含有する現像液を用いて現像する外型カラー感光材料を用いることもできる。さらに特開平7-294714号、同8-22108号、同8-314080号、同9-90536号等に記載のカラーフィルター用感光材料を用いることもできる。

【0065】本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層や中間層、保護層に用いることができるバインダーまたは保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性ポリマーも用いることができる。親水性ポリマーとして、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリビニルブチラール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、カラギーナン、アラビアゴム、更にヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル、セルロースアセテート水素フタレートおよびアルギン酸ナトリウムなどのセルロース誘導体等の単一あるいは共重合体を挙げられる。

【0066】また、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマーでもよく、ゼラチン-グラフトポリマーとしては、ゼラチンにアクリル酸、メタアクリル酸、それらのエステル、アミドなどの誘導体、アクリロニトリル、スチレンなどのビニル系モノマーの単一または共重合体をグラフトさせたものを用いることができる。ことにゼラチンとある程度相溶性のあるポリマーたとえばアクリル酸、メタアクリル酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシアルキルメタアクリレート等の重合体

とのグラフトポリマーが好ましい。これらの例は米国特許2,763,625号、同2,831,767号、同2,956,884号、特開昭56-65133号等に記載がある。

【0067】代表的な合成親水性高分子物質として、例えば西独特許出願(OLS)2,312,708号、米国特許3,620,751号、同3,879,205号、特公昭43-7561号等に記載のものも使用できる。上記の親水性ポリマーは単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0068】ゼラチンとしてはアルカリ処理、酸処理、酵素処理のいずれかを施したもの、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。またゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアネート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン酸、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるゼラチン誘導体も用いられる。ゼラチン誘導体の具体例は米国特許2,614,928号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許861,414号、同1,033,189号、同1,005,784号、特公昭42-26845号等に記載されている。

【0069】本発明に用いる感光材料における全バインダー量は、カラーフィルターの膜厚をできるだけ薄くする必要から3～20g/m²が好ましく、特に3.5～10g/m²が好ましい。各ハロゲン化銀乳剤層中のバインダー量は0.1～3g/m²が好ましく、特に0.2～2g/m²が好ましい。各中間層や保護層中のバインダー量は0.1～2g/m²が好ましく、特に0.2～1.0g/m²が好ましい。

【0070】本発明の感光材料に使用できるハロゲン化銀粒子は、塩化銀、臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀等である。沃化銀含有率は、2モル%以下が好ましいが、より好ましくは1モル%以下である。さらに好ましくは、0.5モル%以下である。また、塩化銀含有率は50モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。

【0071】本発明に使用するハロゲン化銀粒子の平均粒径は、できるだけ低銀量で比表面積が大きく、高い現像活性を得るために、0.05～0.9μmが好ましく、特に0.1～0.5μmが好ましい。平板粒子の場合は厚みが0.05～0.9μmが好ましく、特に0.1～0.5μmが好ましい。広い粒子サイズ分布を有する多分散乳剤を用いることもできるが、狭い粒子サイズ分布を有する単分散乳剤を用いるのが好ましい。単分散乳剤は、例えば、粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの±30%以内に全粒子の80%以上が入るような粒子サイズ分布を有するハロゲン化銀乳剤である。また変動係数で20%以下、特に15%以下の単分散ハロゲン化

銀乳剤の使用が好ましい。

【0072】本発明に使用できるハロゲン化銀乳剤の調製法、化学増感法等については、特開平9-90536号等に記載の方法を参照することができる。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀乳剤の塗布量は、銀換算1mgないし10g/m²の範囲である。さらに好ましくは、0.1~3g/m²の範囲である。

【0073】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性、赤外感性の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によ

10

って分光増感する。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素に *

添加剤の種類	RD 17643	RD 18716	RD 307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄	866~868頁
4 蛍光増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤、 安定剤	24~25頁	649頁右欄	868~870頁
6 光吸収剤、フ ィルター染料、 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄	873頁
7 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
8 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
9 バインダー	26頁	651頁左欄	873~875頁
10 可塑剤・潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
11 塗布助剤、表面 活性剤	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
12 スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876~877頁

【0075】本発明で使用するカラー現像薬は、ハロゲン化銀を現像することにより生成した現像薬の酸化体がカプラーとカップリング反応してシアン、マゼンタ、イエロー、赤、緑、青などの色素を形成するものであればよく、写真業界で公知のものである。カラー現像薬の具体例は T.H. James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291~334頁および353~361頁、RD No. 17643 (1978年12月)、28~29頁、同 No. 18716 (1979年11月)、651頁等に記載されている。特に好ましいカラー現像薬は p-フェニレンジアミン誘導体である。特開平8-254610号、同7-333107号等に記載のカラー現像薬を用いることもできる。

【0076】本発明に使用できるカプラーは、上記現像薬と一緒に発色現像液に溶解して用いる外型カプラーであっても、耐拡散性基を有し感光層中に含有させて用いる内型カプラーであっても良い。外型カプラーの具体例は前述の特開昭55-6342号や同64-79701号等に記載されている。

* は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特公昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号などに記載の増感色素が挙げられる。

【0074】ハロゲン化銀感光材料に使用される添加剤は、前記RD No. 17, 643、同No. 18, 716および同 No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

【0077】本発明においては、現像処理の簡便さから感光材料中にカプラーを内蔵（すなわち内型カプラー）させて内型現像法で処理するのが好ましい。本発明に用いる内型カプラーとしては、活性位が水素原子の4当量カラーカプラーよりも離脱基で置換された2当量カラーカプラーの方が塗布銀量を低減できる点で好ましい。

【0078】本発明に使用できるイエローカプラーとしては、オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2, 407, 210号、同第2, 875, 057号および同第3, 265, 506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカプラーの使用が好ましく、米国特許第3, 408, 194号、同第3, 447, 928号、同第3, 935, 501号および同第4, 022, 620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4, 401, 752号、同第4, 326, 024号、RD 18053 (1979年4月)、英国特許第1, 425, 020号、西独出願公開第2, 2

50

19, 917号、同第2, 261, 361号、同第2, 329, 587号および同第2, 433, 812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。 α -ピバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方、 α -ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

【0079】本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、オイルプロテクト型の、好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2, 311, 082号、同第2, 343, 703号、同第2, 600, 788号、同第2, 908, 573号、同第3, 062, 653号、同第3, 152, 896号および同第3, 936, 015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4, 310, 619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4, 351, 897号に記載されたアリールチオ基が特に好ましい。また欧州特許第73, 636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カプラーは高い発色濃度が得られる。

【0080】ピラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特許第3, 369, 879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3, 725, 067号に記載されたピラゾロ〔5, 1-c〕〔1, 2, 4〕トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220（1984年6月）に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230（1984年6月）に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエローおよび近紫外部の副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で欧州特許第119, 741号に記載のイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール類は好ましく、欧州特許第119, 860号に記載のピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾールは特に好ましい。

【0081】本発明に使用できるシアンカプラーとしては、米国特許第2, 474, 293号、同第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号および同第4, 296, 200号などに記載されたナフトール系カプラー、米国特許第3, 772, 002号に記載されたフェノール核のメタ位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカプラー、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号および特公平3-18175号などに記載された2, 5-ジアシルアミノ置換フ

ェノール系カプラーおよび米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号および同第4, 427, 767号などに記載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カプラーなどである。特に青色用の耐熱性、耐光性に優れたカプラーとしては特開平7-294714号に記載されたカルボスチリル系カプラーが好ましく、本発明に使用できる。また、緑色用のシアンカプラーとしては、特開平8-179122号、同8-136722号等に記載のピロロトリアゾール系カプラーが特に有用である。

【0082】本発明には前述のカプラー以外にも下記のような種々のカプラーを使用することができる。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、英国特許2, 102, 173号等に記載されている。また、特開平7-326258号、同7-326252号等に記載のシアン成分とイエロー成分、マゼンタ成分とイエロー成分、マゼンタ成分とシアン成分等が共重合した混合ポリマーカプラーも使用できる。

【0083】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII～F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4, 248, 962号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0084】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、欧州特許第173, 302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。また特開平8-22108号記載の感光材料を本発明に適用する場合、黒色補正用のカプラーはイエロー、マゼンタ、シアンに発色するものでなくても、例えば褐色、オレンジ色、紫色、黒色等に発色するものでもよい。

【0085】本発明において各ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀対カプラーの当量比は1以上3以下が好ましい。特に平均粒子サイズ（平板粒子の場合は厚みで規定）が0.9 μ m以下、特に0.5 μ m以下のハロゲン化銀乳剤を用いる場合は1以上2以下がより好ましい。ここでいう当量比とは、カプラーをすべて発色させるの

に必要なハロゲン化銀の理論量を当量比1とし、例えば理論量の2倍量ハロゲン化銀を塗布する場合、当量比2である。すなわち2当量カプラーを使用する場合、カプラー1モルに対して塗布銀量が2モルであるとき、当量比1であり、塗布銀量が4モルのとき、当量比2である。

【0086】本発明に使用する上記カプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。高沸点溶媒の量はカプラー1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g~0.1gである。また、バインダー1gに対しては2g以下、好ましくは1g以下、より好ましくは0.5g以下である。水中油滴分散法で得られるカプラー分散物(カプラー乳化物)のサイズは0.05 μ m~0.9 μ m、好ましくは0.1 μ m~0.5 μ mである。

【0087】ラテックス分散法の工程、効果、および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。本発明に係わる感光材料には、カプラーを含有する層に欧州公開特許EP0, 277, 589A2号に記載のような色像保存性改良化合物を使用するのが好ましい。特にピラゾロアゾール系マゼンタカプラーとの併用が好ましい。

【0088】即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と反応して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)及び/又は発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬の酸化体と反応して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時に又は単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーとの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

【0089】本発明のカラーフィルター用感光材料に用いる色素画像形成化合物としては、前記のカラーカプラーの他に、ハロゲン化銀が銀に還元される反応に対応もしくは逆対応して拡散性の色素を放出する耐拡散性の色素供与性化合物が挙げられる。かかる色素供与性化合物の具体例は特開昭59-185333号、同63-201653号、欧州特許EP220, 746B号、米国特許第4, 500, 626号、同4, 639, 408号、同4, 783, 396号、同4, 232, 107号、同4, 619, 884号、同4, 450, 223号、同4, 503, 137号、同4, 559, 290号等に記載されている。本発明においてかかる色素供与性化合物を含有する感光材料は、米国特許第3, 923, 510号、西独特許OLS-2, 916, 582号、特開昭5

4-143230号、特開平7-43876号等に記載された方法に従って処理され、感光材料に残存する色素供与性化合物でカラーフィルターを形成することができる。

【0090】本発明に係わる感光材料のハロゲン化銀乳剤層や中間層等には、色カブリ防止剤または混色防止剤として、ヒドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体等を含有してもよい。これらの化合物の中で、160~200℃に加熱してもステインを発生しにくいものが好ましい。

【0091】また、シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン発色層及びそれに隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。紫外線吸収剤としては、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば、米国特許第3, 533, 794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば、米国特許第3, 314, 794号や同3, 352, 681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば、特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイ皮酸エステル化合物(例えば、米国特許第3, 705, 805号や同3, 707, 395号に記載のもの)、フタジエン化合物(例えば、米国特許第4, 045, 229号に記載のもの)あるいはベンズトキサゾール化合物(例えば、米国特許第3, 406, 070号や同4, 271, 307号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば、 α -ナフトール系のシアン色素形成カプラー)や紫外線吸収性のポリマー等を用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。中でも前記のアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物が好ましい。

【0092】本発明に用いる感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、および同No. 18716の651左欄~右欄等に記載された通常の方法により発色現像処理することによりマイクロカラーフィルターを得る。さらに前硬膜処理または後硬膜処理を施してもよい。

【0093】例えば、発色現像処理工程、脱銀処理工程、水洗処理工程が行なわれる。脱銀処理工程では、漂白液を用いた漂白工程と定着液を用いた定着工程の代わりに、漂白定着液を用いた漂白定着処理工程を行なうこともできるし、漂白処理工程、定着処理工程、漂白定着処理工程を任意の順に組み合わせてもよい。水洗処理工程の代わりに安定化工程を行なってもよいし、水洗処理工程の後に安定化工程を行なってもよい。また、発色現像、漂白、定着を1浴中で行なう1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行なうこともできる。これらの処理工程に組み合わせて、前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程、調整工程、補力工程等を行なってもよい。これらの処理におい

て、発色現像処理工程の代わりに、いわゆるアクチベーター処理工程を行なってもよい。

【0094】本発明において直接ポジ型カラー感光材料を用いる場合には、特開昭63-81337号等に記載の如く、像露光の後、光又は造核剤によるかぶり処理を施した後又は施しながら、芳香族第一級アミン系発色現像薬を含む、好ましくはpH12以下の表面現像液で発色現像、漂白・定着処理することにより直接ポジカラー画像を形成するのが好ましい。この現像液のpHは、11.0～10.0の範囲であるのが更に好ましい。

【0095】現像処理装置としては、可撓性基板である場合には、通常の写真処理に使用する現像処理機を用いることができる。またガラス等のハードな基板の場合には、ガラス乾板用の現像処理機もしくは、特開平7-56015号記載のような現像装置を用いることができる。

【0096】本発明の感光材料に適用される露光法としては、マスクを通した面露光方式（プロキシミティ方式）やスキャンニング露光方式がある。スキャンニング方式としては、ライン（スリット）スキャンニングやレーザー露光などによるポイントスキャンニング方式が適用できる。光源としては、タングステン灯、ハロゲン灯、ケイ光灯（3波長型ケイ光灯など）、水銀灯、レーザー光、発光ダイオードなどが用いられる。特に、ハロゲン灯、ケイ光灯、レーザー光が好ましい。

【0097】本発明においてハロゲン化銀感光材料をパターン露光するための露光装置（方法）としては、特開平2-129625号、同5-176144号、同5-199372号、同6-127021号、同8-201616号、同7-140567号、同7-248549号、同7-248541号、同7-306481号、同7-290760号、同7-301868号、同7-301869号、同7-306481号、同8-15788号、特願平8-337371号、同9-24751号等に記載のものが利用できる。

【0098】本発明の保護膜の上には、DCマグネトロンスパッタリング法、DC/RFスパッタリング法、イオン・プレーティング法、真空蒸着法等により透明電極（ITOや特開平9-5514号等に記載の非晶質酸化イリジウム/酸化亜鉛等）を成膜する。その電気抵抗値*40

第1の重合性組成物①の処方

重合性化合物 M-1	23.2 g
重合性化合物 M-2	2.3 g
MEK	85 cc
一般式 (II) で表される化合物 p-1	2.7 g
一般式 (II) で表される化合物 p-5	0.8 g
2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕	
-2-モルホリノー-1-プロパノン	0.8 g
2,4-ジエチルチオキサントン	0.2 g

【0104】

*は500Ω/cm²以下、好ましくは50Ω/cm²以下である。透明電極は、必要に応じてフォトリソグラフィーによりパターンニングする。透明電極の上には、さらに必要に応じて、ポリイミド樹脂等の配向膜を設け、これをラビング処理することができる。

【0099】本発明は、透明基板上にハロゲン化銀カラー感光材料を用いて形成したカラーフィルタの上に、透明電極を有する部材を使用する各種カラー表示装置に適用することができる。具体的には、TN型、STN型、ECB型、IPS型、FLC型、VA型、PALC型、PDLC型等のカラーLCD、特願平9-66986号に記載の白色発光カラーフィルタを組み合わせた有機EL等に適用できる。

【0100】カラーLCDやその製造法・駆動法についての詳細は、松本正一・角田市良共著「液晶の基礎と応用」（1991年 工業調査会発行）、日経マイクロデバイス編「フラットパネル・ディスプレイ 1997」（1996年 日経BP社発行）、液晶若手研究会編「液晶ディスプレイの最先端」（1996年 シグマ出版発行）等に記載されている。また有機ELについては、「有機EL素子開発戦略」（1992年 SCIENCEFORUM 社発行）、「日経エレクトロニクス 1996.1.29（654号）85頁」（日経BP社発行）、「月刊ディスプレイ '96 7月号72頁」（テクノタイムズ社発行）等に記載されている。

【0101】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

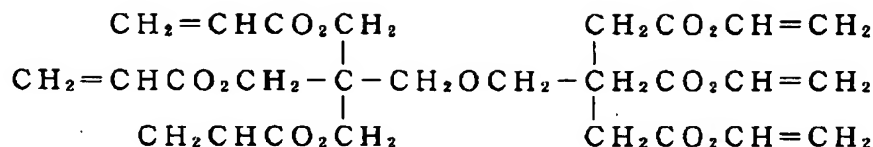
【0102】実施例1

特願平8-235621号明細書の実施例1に記載のとおりカラー感光材料1Aを作成し、同様の操作でガラス基板に乳剤層を転写した後、露光、現像処理してカラーフィルタを作成した。この上に、下記処方の第1の重合性組成物①を乾燥膜厚が2μmになるようにスピコートし、90℃で30秒加熱後、高圧水銀ランプを用いて450mJ/cm²の光を照射し、硬化させて保護膜を形成した。こうして得られたカラーフィルタを1Bとする。

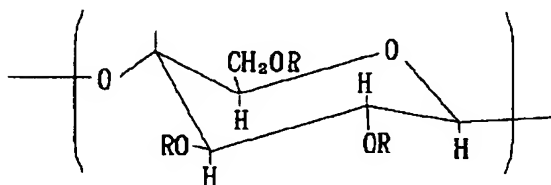
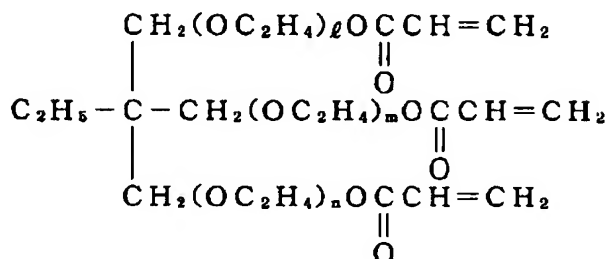
【0103】

50 【化10】

M-1



M- 2

[illegible][illegible]

【0105】カラーフィルター1Bの上に、更にコロイダルシリカを官能化する3. 6gのメタクリロシロキサン、1.2gのコロイダルシリカ、14.4gのヘキサジオールアクリレート、3.6gの二官能アクリル酸エステル化ウレタン、2.6gのベンゼンスルホン酸エステル及び0.8gのジアセトキシアセトフェノンを含む重合性組成物②を乾燥膜厚が2μmになるようにスピンコートし、90℃で30秒加熱後、高圧水銀ランプを用いて450mJ/cm²の光を照射し、硬化させて保護膜を形成した。こうして得られたカラーフィルターを1Cとする。

【0106】第1の重合性組成物及び第2の重合性組成物を表1の様に變更し、保護膜の異なるカラーフィルタを作成した。

【0107】以上のカラーフィルターをイソプロパノール、アセトン、10%HC1水溶液、5%KOH水溶液にそれぞれ10分浸して耐薬品性を調べたところいずれも良好であった。

【0108】次に、40℃での温水に1時間浸漬する前後で、0.1mmの太さのサファイヤ針を用いて50gの加重をかけ、傷のつき難さについて評価した。さらに60℃95%RHに3日間保管してカラーフィルター層と保護層との密着性を調べた。また、上記フィルターの保護膜の上にITOをスパッタ法により成膜し、通常のフォトリソを用いてパターニングした後でのITOの状態について観察した。得られた結果を表1に併せ示す。

【0 1 0 9】

【表 1】

表 1

カラーフィルターNo.	第一の重合性層	第二の重合性層	温水接触時の傷の付き難さ*	密着性	ITO上のひび割れの有無	備考
1 B	①	—	× (○)	○	有り	比較例
1 C	①	②	○ (○)	○	無し	本発明
1 D	①	シリコンハードコート UVHC1101**)	○ (○)	○	無し	"
1 E	①	シリコンハードコート UVHC1103**)	○ (○)	○	無し	"
1 F	①	①	× (○)	○	有り	比較例
1 G	—	②	○ (○)	△～○	無し	本発明
1 H	—	シリコンハードコート UVHC1101**)	○ (○)	△～○	無し	"
1 I	—	シリコンハードコート UVHC1103**)	○ (○)	△～○	無し	"

*) 傷の付き難さ: () は接触前。

**) シリコンハードコート UVHC1101、UVHC1103: 東芝シリコン㈱製

【0110】表1より、本発明の構成を有する保護膜が、傷がつきにくく、またパターニング後のITOの状態も優れていることが判った。また、第一の層として重合性組成物①を併用することにより、密着性も優れた保護膜を作成できることが判った。

【0111】実施例2

特願平8-235621号明細書の実施例2に記載のとおりカラー感光材料2Aを塗布し、同様に露光、現像処理してカラーフィルターを作成した。実施例1と同一処方の第1の重合性組成物を乾燥膜厚が2.5 μ mになるようにバーコートし、90℃で30秒加熱後、高圧水銀ランプを用いて450mJ/cm²の光を照射し、硬化させて保護膜を形成した。こうして得られたカラーフィルターを2Bとする。

【0112】カラーフィルター2Bの上に、更に実施例*

表 2

カラーフィルターNo.	第一の重合性層	第二の重合性層	温水接触時の傷の付き難さ*	密着性	ITO上のひび割れの有無	備考
2 B	①	—	× (○)	○	有り	比較例
2 C	①	②	○ (○)	○	無し	本発明
2 D	①	シリコンハードコート UVHC1101**)	○ (○)	○	無し	"
2 E	①	シリコンハードコート UVHC1103**)	○ (○)	○	無し	"
2 F	①	①	× (○)	○	有り	比較例
2 G	—	②	○ (○)	△～○	無し	本発明
2 H	—	シリコンハードコート UVHC1101**)	○ (○)	△～○	無し	"
2 I	—	シリコンハードコート UVHC1103**)	○ (○)	△～○	無し	"

*) 傷の付き難さ: () は接触前。

**) シリコンハードコート UVHC1101、UVHC1103: 東芝シリコン㈱製

【0115】表2より、本発明の構成を有する保護膜が 50 傷が生じにくく、またパターニング後のITOの状態も

* 1と同様にコロイダルシリカを含有する第2の重合性組成物を乾燥膜厚が2 μ mになるようにバーコートし、90℃で30秒加熱後、高圧水銀ランプを用いて450mJ/cm²の光を照射し、硬化させて保護膜を形成した。また、実施例1と同様に第1の重合性組成物①と第2の重合性組成物を下記表2のように変更し保護膜の異なるカラーフィルターを作成した。

【0113】実施例1と同様に、耐薬品性を調べたところ、いずれも良好であった。また、実施例1と同様にカラーフィルター層と保護膜との密着性、傷の付き難さやパターニング後のITOの状態について評価し実施例1と同様の結果を得た。また、密着性についても実施例1と同様に行った。得られた結果を表2に併せ示す。

【0114】

【表2】

優れていることがわかった。

【0 1 1 6】

【発明の効果】本発明によれば、耐水性・耐薬品性や長

時間水や温水に接触した場合でも傷がつきにくい保護膜を有する優れたカラーフィルターを、複雑な工程を必要とせず、量産適性よく得ることができる。